

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

a h h i a . i n . i

(11)Publication number : 2000-006327

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/28
B32B 27/32

(21)Application number : 10-175721

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM MKV CO

(22)Date of filing : 23.06.1998

(72)Inventor : NAKAI TAKEMOTO
FUKUI YOSHIAKI
YASUI MITSUO
TANAKA KEIJI

(54) LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminate used in a clear case or the like and good in adhesiveness and fusing properties by a high frequency welder and flexibility.

SOLUTION: A laminate has an intermediate layer containing an ethylene/ vinyl acetate copolymer with a vinyl acetate content of 15-25 wt.% and inner and outer layers containing an ethylene/3-10C α -olefin copolymer with a density of 0.88-0.92 g/cm³. In this case, the ratio of the thickness of the intermediate layer and the sum total thickness of the inner and outer layers is set to intermediate layer/(inner layer + outer layer) = 3/1-6/1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-6327

(P2000-6327A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 3 2 B 27/28	1 0 1	B 3 2 B 27/28	1 0 1 4 F 1 0 0
27/32	1 0 3	27/32	1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-175721

(22) 出願日 平成10年6月23日 (1998.6.23)

(71) 出願人 000176774

三菱化学エムケーブイ株式会社

東京都港区芝四丁目1番23号

(72) 発明者 中井 壯元

愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地

三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

(72) 発明者 福井 芳明

愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地

三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【要約】

【課題】 クリヤケース等に用いられる、高周波ウェル
ダーによる接着性、溶断性及び柔軟性が良好な積層体の
提供。

【解決手段】 (1) 酢酸ビニル含有量が15~25重
量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を含有する中
間層、(2) 密度が0.88~0.92 g/cm³ であ
る、エチレンと炭素原子数が3~10の α -オレフィン
との共重合体を含有する内層及び外層を有する積層体で
あって、中間層の厚さと、内層及び外層とを合わせた厚
さとの比が、中間層/(内層+外層)=3/1~6/1
である積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 酢酸ビニル含有量が15~25重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を含有する中間層、(2) 密度が0.88~0.92 g/cm³である、エチレンと炭素原子数が3~10の α -オレフィンとの共重合体(以下、「エチレン- α -オレフィン共重合体」と記す)、を含有する内層及び外層を有する積層体であって、中間層の厚さと、内層及び外層とを合わせた厚さとの比が、中間層/(内層+外層)=3/1~6/1であることを特徴とする積層体。

【請求項2】 エチレン- α -オレフィン共重合体が、メタロセン系触媒を用いて重合して得られた、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(以下、「Mw/Mn」と記す)が1~5のエチレン- α -オレフィン共重合体である請求項1に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クリヤケース等に用いられる、高周波ウェルダによる接着性、溶断性及び柔軟性が良好な積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、保険証カバー、ブックカバー、クリヤケース等の文具用品等としては、柔軟性、加工性、風合い等の点から、軟質ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムを高周波ウェルダ加工して得られた製品が広く用いられている。しかし、最近では、環境問題や軟質ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムに配合された可塑剤のしみだし等の問題で、軟質ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムの代わりにポリエチレン系樹脂フィルム、ポリプロピレン系樹脂フィルム等のポリオレフィン系樹脂フィルムの利用が期待されている。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は無極性であり、高周波ウェルダによるフィルム接着が困難であるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高周波ウェルダによる接着性、特に低温での高周波ウェルダによる接着性に優れ、更には溶断性、柔軟性に優れた積層体を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、(1) 酢酸ビニル含有量が15~25重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を含有する中間層、(2) 密度が0.88~0.92 g/cm³である、エチレンと炭素原子数が3~10の α -オレフィンとの共重合体、を含有する内層及び外層を有する積層体であって、中間層の厚さと、内層及び外層とを合わせた厚さとの比が、中間層/(内層+外層)=3/1~6/1であることを特徴とする積層体、に存する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明す

る。本発明の積層体の内層及び外層は、密度が0.88~0.92 g/cm³である、エチレンと炭素原子数が3~10の α -オレフィンとの共重合体(以下、「エチレン- α -オレフィン共重合体」と記す)を含有している。エチレン- α -オレフィン共重合体の密度が0.88 g/cm³未満では積層体の機械物性が劣り、また熱収縮し易い。0.92 g/cm³を超えると溶断性が劣る。エチレン- α -オレフィン共重合体としては特に、密度が0.90~0.92 g/cm³であるものが好ましく、更にメルトインデックス(MI)が1.0~5.0 g/10分のもので成形性が良いのでより好ましい。中でも、該共重合体のうち、メタロセン系触媒を用いて重合して得られた、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(以下、「Mw/Mn」と記す)が1~5であるエチレン- α -オレフィン共重合体を用いるのが、積層体の高周波ウェルダによる溶断性が良く、ウェルダ接着後得られた製品にバリ等がないので好ましい。

【0006】なお、本発明においてメタロセン系触媒(シングルサイト触媒、カミンスキー触媒ともいう)とは、特開平3-163088号公報、特開平7-118431号公報、特開平7-148895号公報等々に示されているような、メタロセン系遷移金属錯体と有機アルミニウム化合物とからなる触媒であり、無機物に担持されて使用されることもある。

【0007】メタロセン系遷移金属錯体としては、例えばIVB族から選ばれる遷移金属(チタン、ジルコニウム、ハフニウム)にシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、ジシクロペンタジエニル基、置換ジシクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオニル基又は置換フルオニル基が配位子として1個または2個配位しているか、またはこれらのうちの2つの基が共有結合で架橋したものが配位しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アセチルアセトナート基等の配位子を有するものがあげられる。

【0008】また、有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウムや鎖状もしくは環状のアルミノキサンが挙げられ、アルキルアルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムフロライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等が例示でき、また鎖状もしくは環状のアルミノキサンは上記のアルキルアルミニウムと水とを接触させて生成させることができ、例えば、重合時にアルキルアルミニウムを加えておき、後で水を添加する

か、あるいは錯塩の結晶水または有機もしくは無機化合物の吸着水とアルキルアルミニウムとを反応させることによって得ることができる。

【0009】メタロセン系触媒を担持させるための担体としては、シリカゲル、ゼオライト、あるいは珪藻土等が例示できる。エチレン- α -オレフィン共重合体には、本発明の目的を損ねない範囲で、他の熱可塑性樹脂を配合してもよい。積層体の中間層に用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体は酢酸ビニルの含有量が15~25重量%のものである。酢酸ビニルの含有量が15重量%未満では積層体の高周波ウェルダ-接着性が劣り、25重量%を超えると積層体の製造が困難で、外観が劣る。酢酸ビニルの含有量は、15~20重量%であるのが好ましい。更に、エチレン-酢酸ビニル共重合体はメルトインデックスが1.0~5.0g/10分であるのが成形性が良いので好ましい。エチレン-酢酸ビニル共重合体には本発明の目的を損ねない範囲で、他の熱可塑性樹脂を配合してもよい。

【0010】積層体の各層には必要に応じて、酸化防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤(顔料、染料)及び無機充填剤等の各種添加剤を配合することができる。酸化防止剤としては、2,6ジ-*tert*-ブチル-4メチルフェノール、2,4ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール等のフェノール系、フェニル- α -ナフチルアミン、ジフェニルアミン等のアミン系及びホスファイト系酸化防止剤が挙げられる。

【0011】滑剤としては、エルシン酸アミド、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等の脂肪族アミド系滑剤が挙げられる。アンチブロッキング剤としては、シリカ、ゼオライト等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系及びフタル酸系の紫外線吸収剤が挙げられる。光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。

【0012】帯電防止剤としては、第1級アミン塩、第3級アミン、ピリジン誘導体等のカチオン系の帯電防止剤、高級脂肪酸の金属塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン系帯電防止剤、ポリエチレングリコール等の非イオン系の帯電防止剤、カルボン酸誘導体等の両性系の帯電防止剤等が挙げられる。難燃剤としては、酸化アンチモン等が挙げられる。着色剤としては、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等が挙げられる。無機充填材としては、グラスファイバー、アス

ベスト、マイカ、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0013】積層体の各層の厚さの比は、中間層/(内層+外層)=3/1~6/1である。厚さの比が3/1未満だと、積層体の高周波ウェルダ-接着性が劣り、6/1を超えると加工性が劣る。各層の厚さの比は、中間層/(内層+外層)=3.5/1~5/1が好ましい。更に、内層/外層=1/2~2/1が好ましく、内層/外層=1/1がより好ましい。最も好ましくは、内層/中間層/外層=1/7/1~1/10/1である。

【0014】積層体の厚さは特に制限はないが、通常0.05~0.5mmである。積層体の表面には印刷を施しても良い。その場合には、表面をコロナ処理することが好ましい。積層体は、例えば公知の多層共押出成形機を用いて製造することが出来る。本発明の積層体を用いれば、予備加熱することなく、発振周波数40~70MHzで高周波ウェルダ-接着することにより、外観の良好なクリヤケース、名札入れ、ブックカバー等の文具用品等が得られる。

【0015】

【実施例】以下に、本発明の実施の形態を実施例を用いて詳述するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0016】<評価試験方法>

(1) 高周波ウェルダ-接着性

積層体を2枚重ねとし、高周波ウェルダ-機(発振周波数41MHz、出力3kw、発振時間3秒)を用いて接着し、高周波ウェルダ-接着性を評価する。

○: 接着し、積層体同士の剥離不能

×: 接着不可、積層体同士の界面で剥離する

(2) 溶断性

高周波ウェルダ-に楕円形の金型を取り付け、(1)と同じ条件で、積層体同士を接着させた後、手で積層体接着部分の型抜きを行った。

○: 接着部分がきれいに抜ける

△: 接着部分がバリが少しでる

×: 接着部分が抜けない

【0017】<積層体の作成>

実施例1~3、比較例1~3

表-1に記載の樹脂を用いて、プラスチック工学研究所製3層共押出成形機により、厚さ0.2mmの内層/中間層/外層よりなる積層体を得た。該積層体について、評価を行った。結果を表-1に記す。

【0018】

【表1】

表-1

	内外層 (密度: g/cm ³)	中間層 (VA含 有量: 重量%)	層構成 μm			ウェルダ- 接着性	溶断 性
			外	中間	内		
実施例 1	ETV/AO-1 (0.90)	EVA-1 (20)	22	156	22	○	○
2	ETV/AO-2 (0.91)	EVA-2 (19)	20	160	20	○	○
3	ULDPE (0.89)	EVA-3 (15)	18	184	18	○	△
比較例 1	ETV/AO-1 (0.90)	EVA-3 (15)	30	140	30	×	-
2	LDPE (0.92)	EVA-4 (41)	22	156	22	○	×
3	HDPE (0.96)	EVA-1 (20)	25	150	25	×	-

表-1中の符号

ETV/AO-1: ダウケミカル社製 PL1850

触媒: マグネシウム、樹脂: エチレン-α-オレフィン(コポリマー: 1-オレフィン)

MI: 3.0g/10分、Mw/Mn: 2.2

ETV/AO-2: ダウケミカル社製 PL1840

触媒: マグネシウム、樹脂: エチレン-α-オレフィン(コポリマー: 1-オレフィン)

MI: 1.0g/10分、Mw/Mn: 2.2

ULDPE: 日本ユニカー(株)製 DEF-D-1210

触媒: チタン、樹脂: 超低密度ポリエチレン(コポリマー: 1-ブテン、7-オレフィン)

MI: 1.0g/10分、Mw/Mn: 7.5

LDPE: 三菱化学(株)製 YF30

触媒: チタン、樹脂: 低密度ポリエチレン

MI: 1.1g/10分、Mw/Mn: 7.5

HDPE: 三菱化学(株)製 HY540

触媒: チタン、樹脂: 高密度ポリエチレン

MI: 1.0 g/10分、Mw/Mn: 7.0

EVA: エチレン-酢酸ビニル共重合体

EVA-1: 三菱化学(株)製 LV540、MI: 2.0g/10分

EVA-2: 三井・チバ(株)製 EV460、MI: 2.5g/10分

EVA-3: 三菱化学(株)製 LV440、MI: 2.0g/10分

EVA-4: 三井・チバ(株)製 EV40LX、MI: 2.0g/10分

VA: 酢酸ビニル

【0019】

【発明の効果】本発明の積層体は、高周波ウェルダ-接着性、特に低温での高周波ウェルダ-接着性及び柔軟性に優れる。また、溶断性に優れるため、ウェルダ-接着

後容易に製品を取り出す(型抜きする)ことができ、クリヤケース、名札入れ等の文具用品等に好適に使用される。

フロントページの続き

(72)発明者 安井 光雄

愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

(72)発明者 田中 恵二

愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

Fターム(参考) 4F100 AK22A AK62B AK62C AK62J

AK68A AK68J BA03 BA06

BA10B BA10C BA15 GB15

GB71 JA07B JA07C JA13B

JA13C JK13 JK17 JL12

YY00A YY00B YY00C